

(10)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **60174707 A**

(43) Date of publication of application: 08 . 09 . 85

(51) Int. Cl.

A61K 7/06

(21) Application number: **58032082**

(22) Date of filing: **21 . 02 . 84**

(71) Applicant: **KANEBO LTD**

(72) Inventor:
**KANAYAMA HIROSHI
INUI MASAYOSHI
ANDO SATOSHI
NOHARA SABURO**

(54) **HAIR COSMETIC**

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a hair cosmetic containing zeolite fine particles holding metallic ions selected from silver, copper and zinc, having excellent antibacterial property and preventive effect to dandruff and itchiness, giving hair with smoothness and excellent feeling, free from irritation to the skin, and safe to the human body.

CONSTITUTION: The hair cosmetic having the above effects can be prepared by adding zeolite fine particles

holding at least one kind of metallic ion selected from silver, copper and zinc and preferably having a specific surface area of $150\text{W}/1,000\text{m}^2/\text{g}$. The amount of the zeolite in the whole composition is 0.001W 50wt%, preferably 0.1W20wt%. The amount of the metal in the zeolite is 230wt%, preferably 0.01W5wt% for silver, and 235wt%, preferably 0.01W15wt% for copper and zinc. The average particle diameter of the zeolite is preferably 22μ , and the maximum diameter is preferably 210μ .

COPYRIGHT: (C)1985,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 昭60-174707

⑬ Int.Cl.⁴

A 61 K 7/06

識別記号

庁内整理番号

8115-4C

⑭ 公開 昭和60年(1985)9月9日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 頭髮用化粧料

⑯ 特 願 昭59-32092

⑰ 出 願 昭59(1984)2月21日

⑱ 発 明 者 金 山 博 小田原市寿町5丁目12番13号 今井アパート309号
⑲ 発 明 者 乾 全 良 神奈川県中郡大磯町大磯1161番地の8
⑲ 発 明 者 安 藤 聡 大阪市城東区鷺野西5-1番2-604号
⑲ 発 明 者 野 原 三 郎 西宮市高座町13番10号
⑳ 出 願 人 鐘 紡 株 式 会 社 東京都墨田区墨田5丁目17番4号

BEST AVAILABLE COPY

明 細 書

1. 発明の名称

頭髮用化粧料

2. 特許請求の範囲

- (1) 銀、銅、亜鉛からなる群から選択された金属イオンの少なくとも一つを保持している微粒子状のゼオライトを含有していることを特徴とする頭髮用化粧料。
- (2) 前記の微粒子状ゼオライトが、組成物の重量に対して0.001~50重量百分含有している特許請求の範囲第(1)項記載の頭髮用化粧料。
- (3) 前記の微粒子状ゼオライトが、150~10000 $\mu\text{m}^2/\text{g}$ の比表面積を有しているものである特許請求の範囲第(1)項記載の頭髮用化粧料。

3. 発明の詳細な説明

本発明は後記特定の微粒子状ゼオライトを化粧用化粧料の基剤に配合することによって改良された頭髮用化粧料に関する。更に詳しくは、抗菌性(殺菌作用)、フケ防止効果、かゆみ防止効果、協調性、配合の良好な頭髮用化粧料に関する。

頭皮のフケおよびかゆみの発生要因は複雑で未だ明らかではないが、文献によると頭皮に微生物が増殖することによりフケおよびかゆみの発生は著しく促進されるともいわれている。

従来、コロイド状硫黄、硫化セレン、ヒドロキシキノリン等、多数の薬剤が用いられてきたが、それらの薬剤は前記の効果およびその特異性、安全性等の諸点で未だ充分なものが見出されていない。

本発明者等は、従来技術の諸点を改良せんとして鋭意研究した結果、

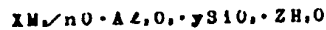
- (1) 後記特定の微粒子状ゼオライトは、皮膚刺激なく人体に安全であること。
- (2) 後記特定の微粒子状ゼオライトを化粧用化粧料基剤に配合してなる頭髮用化粧料は、抗菌性(殺菌効果)、頭皮に良好なフケ防止効果、かゆみ防止効果、協調性および配合を付与し得ること。

等を見出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明は、銀、銅、亜鉛からなる群

から選択された金属イオンの少なくとも一つを保持している微粒子状のゼオライトを含有していることを特徴とする顔料化粧料である。

ゼオライトは一般に三次元的に発達した骨格構造を有するアルミノシリケートであって、一般には、



で表わされる。ここでMはナトリウム、カルシウム、カリウム、バリウム、ストロンチウム、nは金属イオンの原子価、x、y、zは係数である。ゼオライトはその組成比および細孔径、比表面積などの異なる多くの種類のもの知られている。

しかし、本発明に使用するゼオライトはアルミノシリケートよりなる天然または合成ゼオライトのイオン交換可能な部分(前記一般式のM)に、銀、銅、亜鉛からなる群より選択された少なくとも一つの金属のイオンを保持しているゼオライトでなければならない。

また、本発明に使用する前記特定のゼオライトは、160~1000m²/gの比表面積を有しているものが望ましい。このようなゼオライトを含む顔

料を除去し、その微乾燥してから粉砕すると、本発明に使用する前記特定の微粒子状ゼオライトが得られる。イオン交換に使用し得るゼオライトとしては、前記のA型ゼオライト、X型ゼオライト、Y型ゼオライト等が好ましく、天然モデルナイト、天然チャバサイト等も同様に使用し得る。

前記のナトリウムイオンを保持したゼオライトのイオン交換反応(処理)時に使用する当該金属塩水溶液の濃度は、銀塩水溶液(硝酸銀水溶液)では0.8モル以下(最も好ましくは0.1以下)、銅塩水溶液(硫酸銅水溶液)では0.05モル以下、亜鉛塩水溶液(塩化亜鉛水溶液)では2~8モルの範囲内が好ましい。

本発明に使用する上記の金属イオンを保持したゼオライト(乾燥物基準)中に占める金属の量は、銀については80重量%以下、好ましくは0.001~5重量%であり、銅または亜鉛については85重量%以下、好ましくは0.01~15重量%である。本発明に使用する前記特定の微粒子状ゼオライトの平均粒径は2μ以下、最大粒径が10μ以下で

変化粧料は抗菌性、フケ防止効果、かゆみ防止効果、潤滑性および風合が特に優れている。

本発明に使用する前記特定の微粒子状ゼオライトは、例えば下記のように製造される。

銀イオン、銅イオンまたは亜鉛イオンとイオン交換可能なナトリウムイオンを保持しているゼオライト、例えばA型ゼオライト(組成は0.94Na₂O・Al₂O₃・1.92SiO₂・XH₂O)X型ゼオライト(組成は0.99Na₂O・Al₂O₃・2.55SiO₂・XH₂O)、Y型ゼオライト(組成は1.14Na₂O・Al₂O₃・4.90SiO₂・XH₂O)等に所定濃度の銀塩水溶液(例えば硝酸銀水溶液)、銅塩水溶液(例えば硫酸銅水溶液)または亜鉛塩水溶液(例えば塩化亜鉛水溶液)を添加した混合物を常温下に攪拌して、イオン交換反応すると、前記ゼオライトに保持されているナトリウムイオンが銀イオン、銅イオンまたは亜鉛イオンに交換されたゼオライト(銀ゼオライト、銅ゼオライトまたは亜鉛ゼオライト)を生成する。このイオン交換されたゼオライトを濾過した後、水洗して過剰の当該金属イオン(金属塩)

があれば、当該化粧料中に配合しやすく、かつ前記効果の点から好ましい。

本発明に使用する前記特定の微粒子状ゼオライトは人体に安全で皮膚刺激がなく、被配ドレイス(Draize)の方法に準じて皮膚刺激試験を行なった結果、動物皮膚刺激スコアおよびヒト皮膚刺激スコアは両方とも0であって、皮膚刺激性のないことを確認している。[Draize, J.H., Association of Food and Drug officials of the United States Appraisal of Safety of Chemicals in Foods Drugs and Cosmetics, 46(1959), Texas State Department of Health, Austin]

本発明の顔料化粧料は、シャンプー、ヘアリンス、ヘアコンディショナー、ヘアクリーム、ヘアローション、ヘアミルク、ヘアオイルを包含し、かつ総称する。

本発明の前記特定の微粒子状ゼオライトの顔料化粧料への配合量は、組成物の重量(処方成分の全重量)に対して0.001~50重量%、好ま

しくは0.1~2.0重量%である。

本発明の頭髮化粧料は、

- (1) 頭部常在菌の *Staphylococcus epidermidis* 等のグラム陽性菌に対して長時間、持続性のある殺菌効果を発揮し、頭部のフケおよびかゆみの発生を未然に防止し得る。
- (2) 頭皮における皮脂成分の分解生成物を容易に脱着して頭髮のフケおよびかゆみの発生要因を除去し得る。
- (3) 本発明の創配微粒子状ゼオライトが頭髮に容易に脱着して頭髮の撫通り性を向上し、風合を良好ならしめる。

等、その商品価値は極めて高い。

以下、実施例について説明する。

なお、実施例に示した部とは、重量部を、%とは重量%を意味する。また、実施例に示した抗菌力、毛髪の撫通り性、官能テスト（毛髪の風合、フケ防止効果、かゆみ防止効果）等の試験法は次の通りである。

(2) 毛髪の撫通り（動摩擦係数）試験

処理毛髪の撫通りしやすさを調べる為に、毛髪4束を試料化粧料0.5gで処理した後、その動摩擦係数をレータ法摩擦測定機で測定した。尚、この値が小さいほど撫通りが良い事を示す。

(3) 官能試験法

下記の各試験は、男性10名、女性10名の計20名のパネラーにより実施した。

①風合

撫通りテスト用の処理毛髪の毛束における処理前後の柔軟性を比較した。

数値はパネラー20人中、処理後柔軟である事を認めた人数により表わした。

②フケ防止効果、かゆみ防止効果

試料化粧料は1日1回使用する事として、2週間の連用試験を行なった。試験開始時と試験終了後のフケ、かゆみを比較し、試験終了時のフケの量が少ない場合は、フケ防止効果が良好であることを認めるとし、同じくかゆみを感じない場合は、かゆみ防止効果が良好

(1) 抗菌力試験

①菌の前培養液調製

頭部常在菌である *Staphylococcus epidermidis* を使用し、SCDフロス（培地）中にて32℃、48時間振とう培養した。

②サンプル調製

各化粧料サンプルをSCDフロス（培地）で10%になる様に調製した。

③実験

500ml容の三角フラスコに調製サンプル10mlと前培養液0.1mlを混合投入する。これを32℃に振とう培養を行ない、48時間後、各試験液1ml中の菌数をプレートコロニーカウンター法（32℃、72時間、SCD寒天培地）にて、測定した。

④評価

死滅率を以下の式にて求めた。

$$\text{死滅率} = 100 - \frac{\text{サンプル添加時の生存菌数} \left(\frac{\log_{10} \text{個}}{\text{ml}} \right)}{\text{サンプル未添加時の生存菌数} \left(\frac{\log_{10} \text{個}}{\text{ml}} \right)} \times 100$$

この値が大きいくほど抗菌力が高い。

であることを認めるとした。

数値は、パネラー20人中の効果を認めた人数で表わした。

実施例1

(1) 本発明に使用する銀-Y型ゼオライトの製造

ゼオライト素材であるY型ゼオライト（組成は、 $1.14 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4.90 \text{ SiO}_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ ）（粒子径は0.6μ、比表面積は908m²/g）の乾燥物250gに1/10M硝酸銀水溶液500mlを加えて得られた混合物を室温にて5時間攪拌下に保持してイオン交換を行なった。このイオン交換法により得られた銀-Y型ゼオライトを戸過した後、水洗して過剰の銀イオンを除去した。

次に水洗済みの銀-Y型ゼオライトを100~105℃で乾燥してから粉碎して銀-Y型ゼオライトの微粉末を得た。得られた銀-Y型ゼオライト乾燥物の銀含有量は2.08%、比表面積は875m²/g、粒子径は平均0.6μであった。

(2) 本発明のヘアークリームの調製

前記(1)で得られた銀-Y型ゼオライト0.1部を水76.9部の中に均一に分散した分散液(80℃)を、セチルアルコール5部、流動パラフィン10部、ポリオキシエチレン(EO=5モル)セチルエーテル8部、ステアリン酸モノグリセリド2部およびラノリン脂肪酸イソプロピルエステル8部からなる均一配合物の溶融物(80℃)の中に攪拌下に添加して乳化した後、80℃に冷却して、本発明のヘアークリームを調製した。

(3) 本発明のヘアークリームの性能

前記(2)で得られた本発明のヘアークリームを毛髪に使用した場合の効果(性能)について、前記の試験法によってしらべた。

その結果、拂通り試験の動摩擦係数は0.144で拂通りは極めて良好であった。

官能テストにおける毛髪の風合が良好であると答えた人は20人中18人、フケ防止効果が良好であると答えた人は20人中17人、かゆみ防止効果が良好であると答えた人は20人中18人であ

このヘアークリームを使用した毛髪の動摩擦係数は0.200で拂通りは不良であった。また官能テストにおける毛髪の風合が良好であると答えた人は20人中8人、フケ防止効果が良好であると答えた人は20人中5人、かゆみ防止効果が良好であると答えた人は20人中6人であった。また、このヘアークリームの抗菌力は死滅率として0%であった。

実施例2

(1) 本発明に使用する銅-Y型ゼオライトの製造

1/10 M 硝酸銅水溶液の代りに1/20 M Fe₂SO₄銅水溶液1を使用する他は、実施例1の(1)と同様にイオン交換を行なって、銅-Y型ゼオライトの微粉末を得た。得られた銅-Y型ゼオライトの乾燥品の銅含有率は8.70%、比表面積は903 m²/g、粒子径は平均1.6 μであった。

(2) 本発明のヘアークリームとその性能

銀-Y型ゼオライトの代りに上記の銅-Y型ゼオライトを使用する他は、実施例1の(2)と同様に行なって、本発明のヘアークリームを調製した。

った。

また、このヘアークリームの抗菌力は死滅率として100%であった。

比較例1

実施例1の(3)で使用した銀-Y型ゼオライトを使用せず、かつ水を77部使用する他は、実施例1と同様に行なって、比較(対照)のヘアークリームを調製した。得られた比較のヘアークリームを使用した毛髪の動摩擦係数は0.233で拂通り性は不良であった。また官能テストにおける風合が良好であると答えた人は20人中2人、フケ防止効果が良好であると答えた人は20人中1人、かゆみ防止効果^{良好}があると答えた人は20人中2人であった。また、このヘアークリームの抗菌力は死滅率として0%であった。

比較例2

本発明の銀-Y型ゼオライトの代りに、実施例1の(1)で使用したゼオライト素材のY-型ゼオライトを使用する他は、実施例1の(3)と同様に行なって、比較のヘアークリームを調製した。

得られたこのヘアークリームを使用した毛髪の動摩擦係数は0.160で拂通りは極めて良好であった。また官能テストにおける、毛髪の風合が良好であると答えた人は20人中19人、フケ防止効果が良好であると答えた人は20人中18人、かゆみ防止効果が良好であると答えた人は20人中18人であった。また、このヘアークリームの抗菌力は死滅率として98%であった。

実施例3

(1) 本発明に使用する亜鉛-Y型ゼオライトの製造

1/10 M 硝酸銅水溶液の代りに、2 M 塩化亜鉛水溶液1を使用する他は、実施例1の(1)と同様にイオン交換を行なって、亜鉛-Y型ゼオライトの微粉末を得た。得られた亜鉛-Y型ゼオライトの乾燥品の亜鉛含有率は10.9%、比表面積は846 m²/g、粒子径は平均0.6 μであった。

(2) 本発明のヘアークリームとその性能

銀-Y型ゼオライトの代りに、上記の亜鉛-Y型ゼオライトを使用する他は、実施例1の(2)と同

様に行なって、本発明のヘアークリームを調製した。

このヘアークリームを使用した毛髪の動摩係数は0.161で歯通りは極めて良好であった。また、官能テストにおける毛髪の風合が良好であると答えた人は20人中18人、フケ防止効果が良好であると答えた人は20人中19人、かゆみ防止効果が良好であると答えた人は20人中18人であった。また、このヘアークリームの抗菌力は死滅率として100%であった。

実施例4

実施例2の(1)で製造した銅-Y型ゼオライト1部と水7.5部とポリオキシエチレン(E.O=8モル)ラウリルエーテル1.5部とドデシル硫酸ナトリウム2部とヤシ脂肪酸ジエタノールアミド7部を撹拌下に混合して本発明のシャンプーを調製した。

得られたシャンプーを使用した毛髪の動摩係数は0.182で歯通りは極めて良好であった。また官能テストにおける毛髪の風合が良好であると答

えた人は20人中19人、フケ防止効果が良好であると答えた人は20人中19人、かゆみ防止効果が良好であると答えた人は20人中18人であった。また、このシャンプーの抗菌力は死滅率として100%であった。

比較例8

銅-Y型ゼオライトを使用せず、かつ水を7.6部使用する他は、実施例4と同様に行なって比較(対照)のシャンプーを調製した。得られたシャンプーを使用した毛髪の動摩係数は0.248で歯通りは不良であった。また官能テストにおける毛髪の風合が良好であると答えた人は20人中8人、フケ防止効果が良好であると答えた人は20人中1人、かゆみ防止効果が良好であると答えた人は20人中2人であった。またこのシャンプーの抗菌力は死滅率として0%であった。

実施例5

(1) 本発明に使用する亜鉛-X型ゼオライトの製造
Y型ゼオライトの代りに、X型ゼオライト(組成は $0.99\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.55\text{SiO}_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ 、

粒子径は 1.6μ 、比表面積は $888\text{m}^2/\text{g}$)を使用する他は、実施例8の(1)と同様にイオン交換および後処理を行なって、本発明に使用する亜鉛-X型ゼオライトの微粉末を製造した。得られた亜鉛-X型ゼオライトの乾燥品の亜鉛含有率は0.82%、比表面積は $826\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒径は 1.6μ であった。

(2) 本発明のヘアーリンスとその性能

則記(1)で得られた亜鉛-X型ゼオライト5部、水7.1部、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム1部、流動パラフィン1部、ラノリン酸イソブロヒルエステル0.5部、セチルアルコール2部、ポリオキシエチレン(E.O=5モル)オレイルエーテル1部、ステアリン酸モノグリセライド0.5部およびクリセリン8部を撹拌下に混合して、本発明のヘアーリンスを調製した。得られたヘアーリンスを使用した毛髪の動摩係数は0.129で、歯通りは極めて良好であった。また官能テストにおける風合が良好であると答えた人は20人中20人、フケ防止効果が良好であると答えた人は

20人中19人、かゆみ防止効果が良好であると答えた人は20人中18人であった。また、このヘアーリンスの抗菌力は死滅率として100%であった。

比較例4

実施例5の(1)で得られた亜鉛-X型ゼオライトを使用せず、かつ水を7.6部使用する他は実施例5の(2)と同様に行なって、比較(対照)のヘアーリンスを調製した。得られたヘアーリンスを使用した毛髪の動摩係数は0.171であった。また官能テストにおける毛髪の風合が良好であると答えた人は20人中8人、フケ防止効果が良好であると答えた人は20人中4人、かゆみ防止効果が良好であると答えた人は20人中2人であった。また、このヘアーリンスの抗菌力は死滅率として40%であった。

実施例6

(1) 本発明に使用する銅-A型ゼオライトの製造
実施例1の(1)で使用したY型ゼオライトの代りにA型ゼオライト(組成は、 $0.94\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$

$O_2 \cdot 1.92810_2 \cdot xH_2O$ 、粒子径は 1.1μ 、比表面積は $664 m^2/g$ を使用する他は、実施例1の(1)と同様にイオン交換および後処理を行なって、本発明に使用する鯨一A型ゼオライトを製造した。得られた鯨一A型ゼオライトの乾燥品の組成量は2.39%、比表面積は $629 m^2/g$ 、平均粒径は 1.1μ であった。

(2) 本発明のヘアローションとその性能

前記(1)で得られた鯨一A型ゼオライト0.1部、水43.4部、エチルアルコール5.0部、L-メントール0.5部、グリセリン5部および香料1部を攪拌下に混合して、本発明のヘアローションを調製した。

得られたヘアローションを使用した毛髪の摩擦係数は0.148で滑り度は極めて良好であった。また官能テストにおける感度が良好であると答えた人は20人中18人、フケ防止効果が良好であると答えた人は20人中19人、かゆみ防止効果が良好であると答えた人は20人中18人であった。

比較例5

実施例6の(1)で得られた鯨一A型ゼオライトを使用せず、かつ水を48.5部使用する他は、実施例6の(2)と同様に行なって、比較(対照)のヘアローションを調製した。得られたヘアローションを使用した毛髪の摩擦係数は0.221で滑り度は不良であった。また官能テストにおける毛髪の感度が良好であると答えた人は20人中2人、フケ防止効果が良好であると答えた人は20人中1人、かゆみ防止効果が良好であると答えた人は20人中1人であった。

実施例7

実施例1の(2)で使用した鯨一Y型ゼオライトの配合量を表1に示す如く、変化せしめた場合のヘアークリームの性能を調べた。その結果を表1に示した。表1の結果からも明らかに、鯨一Y型ゼオライトの配合量は、組成物の重量(処方成分の全重量)に対して0.001~5.0重量%が好ましく、より好ましくは0.1~2.0重量%である。

第 1 表

配合率 (%)	抗腐性試験 (外観率) (%)	滑り度試験 (摩擦係数)	官能試験		
			感 度	フケ防止 効果	かゆみ防止 効果
0	0	0.233	5人	1人	2人
0.0001	20	0.207	7	5	6
0.001	80	0.175	15	12	14
0.01	100	0.164	16	16	15
0.1	100	0.144	18	17	18
1.0	100	0.155	19	18	20
10.0	100	0.148	18	19	19
20.0	100	0.159	18	17	18
50.0	100	0.197	15	15	16
60.0	100	測定不能	粘土状のヘアークリームを生成し、毛髪の処理が不可能		

※ バネラー20人中、良好であると答えた人数を示す。